

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-59458

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 1 1			
C 0 8 L 83/04	L R T	8319-4 J		
G 0 3 F 3/10		B 8004-2 H		
7/00	5 0 3	7124-2 H		
		7352-4 M		
		H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R	
		審査請求 未請求	請求項の数1(全 47 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-12671

(22)出願日 平成3年(1991)1月11日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

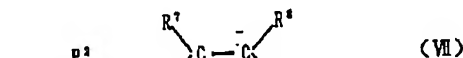
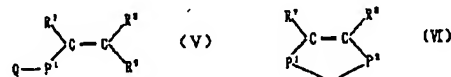
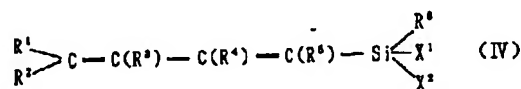
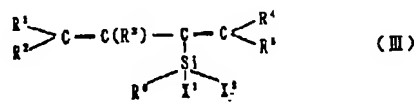
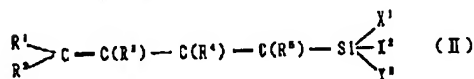
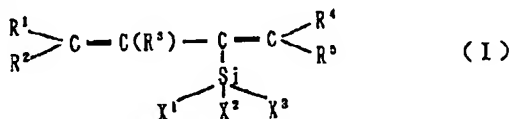
(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 感光性組成物

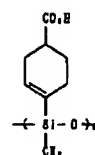
(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (a)一般式(I)、(II)、(III)または(IV)で表される化合物と、一般式(V)、(VI)、(VII)または(VIII)で表される化合物との環化熱付加反応生成物から由来されるシロキサン単位を少なくとも1モル%含有するポリシロキサン化合物と、

(b)感光性アジト化合物、とを含有する感光性組成物。



例



【効果】 水性アルカリ現像が可能で、酸素プラズマ耐性に優れている。

1

2

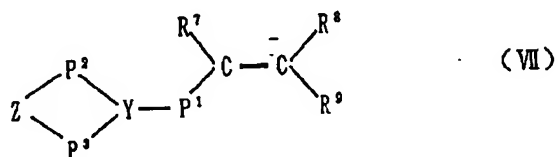
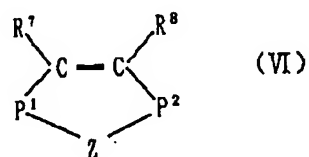
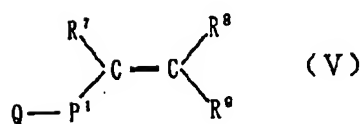
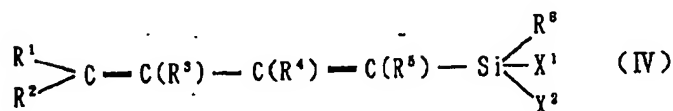
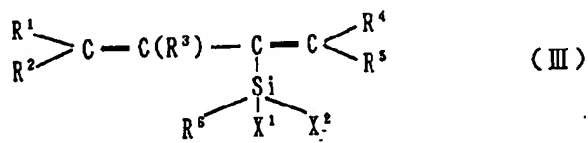
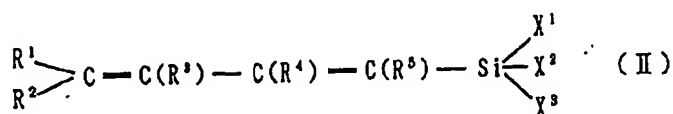
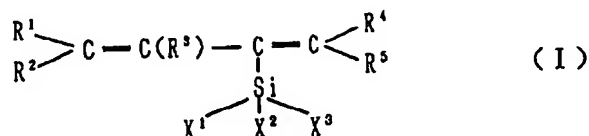
【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)一般式(I)、(II)、(III)または(IV)で表される化合物と、一般式(V)、(VI)、(VII)または(VIII)で表される化合物との環化熱付加反応生成*

*物から由来されるシロキサン単位を少なくとも1モル%含有するポリシロキサン化合物と、(b)感光性アジド化合物、とを含有する感光性組成物。

【化1】

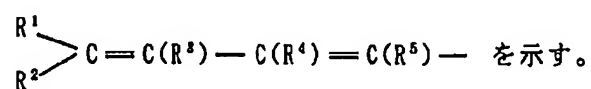
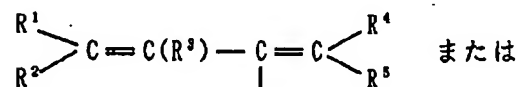
【化1】



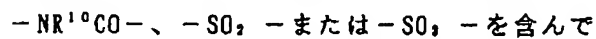
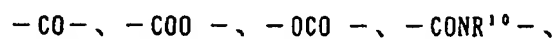
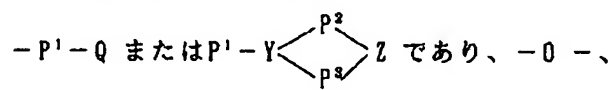
【化2】

3

式中 $R^1 \sim R^5$ は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、シリル基、置換シリル基、シロキシ基、または置換シロキシ基を示す。 R^6 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、



$R^7 \sim R^9$ は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、



いてもよい。

R^{10} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を示す。

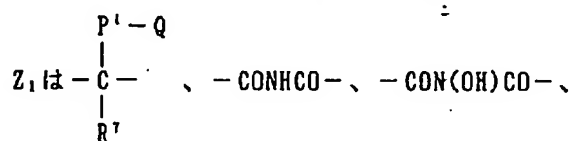
R^7 と R^8 あるいは R^7 と P^1 は結合して環を形成していてもよい。

$X^1 \sim X^2$ はヒドロキシ基または加水分解可能な基を示す。

$P^1 \sim P^2$ は単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基または置換アリーレン基を示し、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{10}-$ 、 $-NR^{10}CO-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-SO_2-$ を含んでもよい。

Y は3価の芳香環を示す。

Q は pK_a が12以下の酸基を示す。



$-CON(P^1 - Q)CO-$ 、 $\text{---}Y^{n+2}-(P^1 - Q)$ 。を示す。

Y^{n+2} は $(n+2)$ 価の芳香環を示す。 n は1

～3の整数を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平版印刷版、多色印刷の校正刷、オーバーヘッドプロジェクター用図面、更には半導体素子の集積回路を製造する際に微細なレジストパターンを形成することが可能なネガ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】感光性アジド化合物と不飽和基含有ポリマー、又はノボラック型フェノール樹脂からなる感光性組成物は、非常に優れた感光性組成物として平版印刷版の製造に用いられてきた。

【0003】しかし主体として用いられる不飽和基含有ポリマー、又はノボラック型フェノール樹脂の性質上、水性アルカリ現像液に対する現像性が悪いこと、アジド化合物との相溶性が悪いこと、塗布性が劣ること、耐摩耗性が劣り、平版印刷版に用いた時の耐刷力が十分でないこと等の問題点がある。

【0004】一方、半導体素子、磁気バブルメモリ、集

* 積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトリソグを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトリソグには、光照射により被照射部が現像液に不溶化するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性および耐薬品性にも優れていることから、ネガ型のフォトリソグが広く使用されている。

【0005】しかしながら、近年電子機器の多機能化、高度化に伴ない、高密度、ならびに高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。

【0006】即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていかなかったため、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくならざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を押さえおくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。更に、各種の露光方式においても、最小

寸法の縮小に伴ない問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の段差に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の後方散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さと幅の比を大きくすることができなくなった。

【0007】これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テクノロジー、74(1981) [Solid State Technology, 74(1981)] に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジスト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターンニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッチングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜を O_2 RIE(リアクティブイオンエッチング)によりパターンニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である。あるいは有機膜、無機膜、有機膜と三層物性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならないという課題があった。

【0008】以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のネガ型フォトリソレジスト、特に、現行プロセスを変えずに使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

【0009】これに対し、従来のビスアジド感光物に、アルカリ可溶性を付与したポリシロキサン又は、ポリシルメチレン等のシリコンポリマーを組合せた感光性組成物、例えば特開昭60-203609号、同61-188539号、同62-43426号、同62-96942号、同62-177540号、同62-177541

号、同62-212644号、同62-229136号、同63-113021号、同63-118739号、同63-121043号、同63-141046号、同63-157145号、同63-163846号、同63-231335号、同63-231336号、特開平1-101307号、同1-101308号、同1-101309号、同1-101310号、同1-101311号、同1-101312号、同1-107254号などに記載の感光性組成物が提示されている。

【0010】しかしながら、これらのシリコンポリマーは何れも水性アルカリ現像液に対する現像性が不十分であるか、またはフェノール性OH基又はシラノール基(≡Si-OH)導入により、アルカリ可溶性を付与するもので、フェノール性OH基導入によりアルカリ可溶性を付与する場合は、製造が著しく困難となり、またシラノール基によりアルカリ可溶性を付与する場合は経時安定性が必ずしも良好ではない、という問題点があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点が解決された新規なネガ型感光性組成物を提供することである。即ち水性アルカリ現像性、塗布性に優れた新規な平版印刷版用ネガ型感光性組成物を提供することである。

【0012】本発明の別の目的は、酸素プラズマ耐性に優れた、アルカリ現像方式によるネガ型感光性組成物を提供することである。

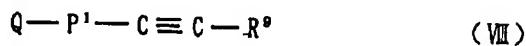
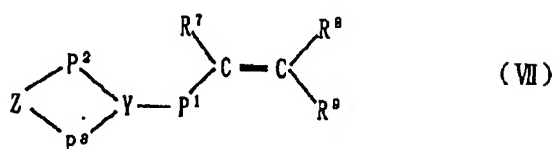
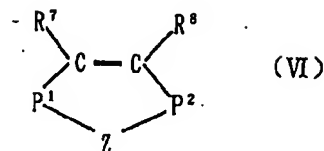
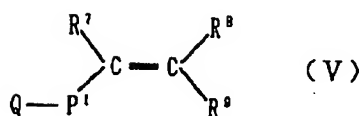
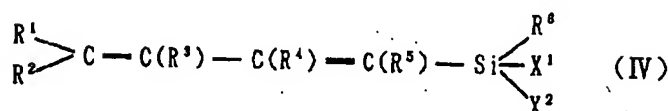
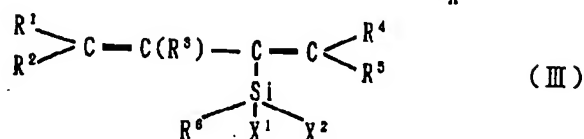
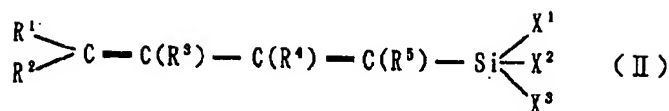
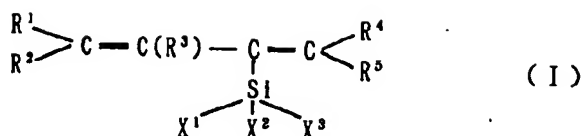
【0013】更に本発明の別の目的は製造が簡便で、容易に取得できる新規なネガ型感光性組成物を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を加えた結果、以下に述べる新規ネガ型感光性組成物を用いることで上記目的が達成されることを見出した。即ち本発明は(a)一般式(I)、(II)、(III)または(IV)で表される化合物(以下〔A〕という)と、一般式(V)、(VI)、(VII)または(VIII)で表される化合物(以下〔B〕という)との環化熱付加反応生成物から由来されるシロキサン単位を少なくとも1モル%含有するポリシロキサン化合物と、(b)感光性アジド化合物とを含有する感光性組成物を提供するものである。

【0015】

【化4】



式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、シリル基、置換シリル基、シロキシ基または置換シロキシ基を示す。具体的には、アルキル基としては直鎖、分枝または環状のものであり、好ましくは炭素原子数が約1ないし約10のものである。さらに具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などが含まれる。また、置換アルキル基は、上記のようなアルキル基に例えば塩素原子のようなハロゲン原子、例えばメトキシ基のような炭素*

40 *原子数1~6個のアルコキシ基、例えばフェニル基のようなアリール基、例えばフェノキシ基のようなアリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基などの置換したものが含まれ、具体的にはモノクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、フェニルメチル基、ナフチルメチル基、フェノキシメチル基、2-ニトロエチル基、2-シアノエチル基などが挙げられる。また、アリール基は単環あるいは2環のものが好ましく、例えばフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基などが挙げられる。置換アリール基は上記のようなアリール基に、

11

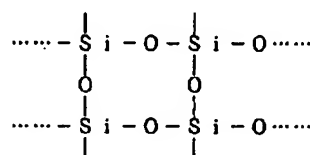
例えばメチル基、エチル基などの炭素原子数1～6個のアルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基などの炭素原子数1～6個のアルコキシ基、例えば塩素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミド基、イミド基、シアノ基などが置換したものが含まれ、具体的には4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、2-カルボキシフェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-クロロ-1-ナフチル基、5-ニトロ-1-ナフチル基、5-ヒドロキシ-1-ナフチル基、6-クロロ-2-ナフチル基、4-ブromo-2-ナフチル基、5-ヒドロキシ-2-ナフチル基などがあげられる。シリル基、置換シリル基としては例えばトリアルキルシリル基、トリアリールシリル*

12

*ル基などのようなアルキル、アリール置換シリル基であり、このようなアルキル、アリール基としては上記に示したものが挙げられる。また、シロキシ基もしくは置換シロキシ基である場合には、下記に示すように、これらの基が隣接する構造単位のシロキシ基もしくは置換シロキシ基と結合した構造、または、他の分子中のシロキシ基もしくは置換シロキシ基と結合した構造などの二次元もしくは三次元的構造のものであってもよい。

【0016】

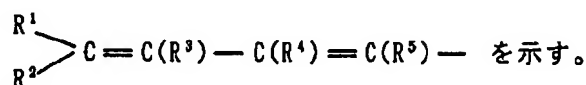
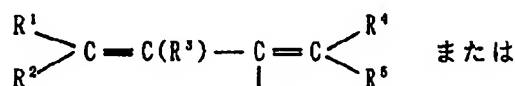
【化5】



【0017】

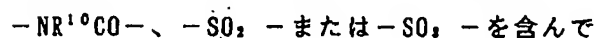
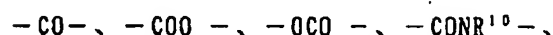
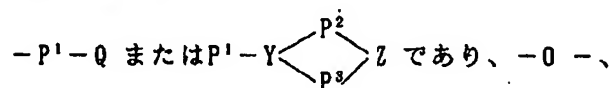
【化6】

R⁶は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、



アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基の具体例はそれぞれR¹～R⁵の具体例と同様のものがあげられる。

R⁷～R⁹は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、



いてもよい。

このうちアルキル基、置換アルキル基で好ましいのは、それぞれ炭素数が1～10のものであり、アリール基、置換アリール基についてはそれぞれ炭素数6～14のも

※ので、その具体例としてはそれぞれR¹～R⁵の具体例と同様のものが挙げられる。

【0018】R¹⁰は水素原子、アルキル基、置換アルキ

13

ル基、アリール基または置換アリール基を示し、好ましくは水素原子、炭素数が1~10のアルキル基、炭素数が1~10の置換アルキル基、炭素数が6~14のアリール基、炭素数が6~14の置換アリール基であり、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基の具体例としてはそれぞれR¹~R⁵の具体例と同様のものが挙げられる。

【0019】R⁷とR⁸またはR⁷とP¹は結合して環を形成していてもよい。

【0020】X¹~X³はヒドロキシ基または加水分解可能な基であり、好ましくは塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのような炭素原子数1~10個のアルコキシ基、フェノキシ基などのような炭素原子数6~10個のアリーロキシ基、アセトキシ基などのような炭素原子数1~10個のアシルオキシ基、メチルアルドキシムなどのような炭素原子数1~6個のオキシム基、更には、アミド基、ウレイド基、アミノ基などが含まれる。

【0021】P¹~P³は単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基または置換アリーレン基を示し、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONR¹⁰-、-NR¹⁰CO-、-SO₂-、または-SO₃-を含んでもよい。

【0022】具体的には、アルキレン基としては、直鎖、分枝、環状のもの、より好ましくは直鎖のものであり、好ましくは炭素原子数が1~10個のものであって、例えばメチレン、エチレン、ブチレン、オクチレン

14

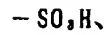
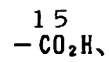
などの各基が含まれる。置換アルキレン基は、上記アルキレン基に、例えば塩素原子のようなハロゲン原子、炭素原子数1~6個のアルコキシ基、炭素原子数6~10個のアリーロキシ基などが置換されたものである。アリーレン基は、好ましくは単環および2環のものであって、例えばフェニレン基、ナフチレン基などが含まれる。また置換アリーレン基は、上記のようなアリーレン基に、例えばメチル基、エチル基などの炭素原子数1~6個のアルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基などの炭素原子数1~6個のアルコキシ基、例えば塩素原子などのハロゲン原子などが置換したものが含まれる。具体的にはクロロフェニレン基、プロモフェニレン基、ニトロフェニレン基、フェニルフェニレン基、メチルフェニレン基、エチルフェニレン基、メトキシフェニレン基、エトキシフェニレン基、シアノフェニレン基、メチルナフチレン基、クロロナフチレン基、プロモナフチレン基、ニトロナフチレン基などがあげられる。

【0023】Yは3価の芳香環を示し、好ましくは炭素数が6~14の芳香環である。

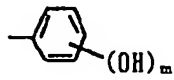
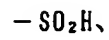
【0024】QはpKaが12以下の酸基を示す。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、イミド基、N-ヒドロキシイミド基、N-スルホニルアミド基、スルホンアミド基、N-スルホニルウレタン基、N-スルホニルウレイド基あるいは活性メチレン基等を有する基であり、より具体的には

【0025】

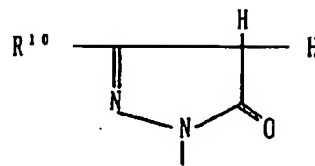
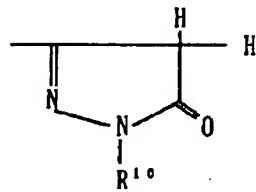
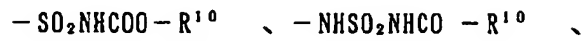
【化7】



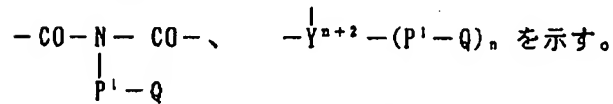
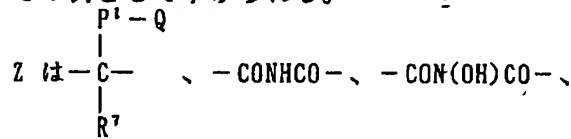
16



(mは1～5の整数を示す)



がその例として挙げられる。



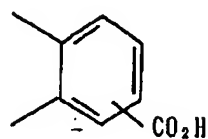
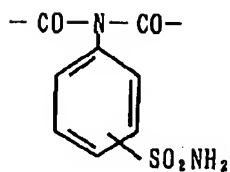
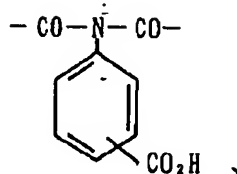
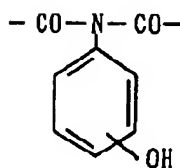
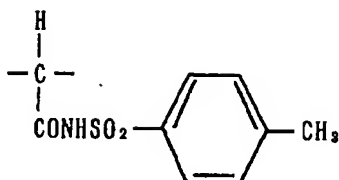
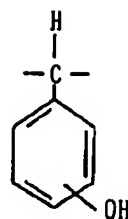
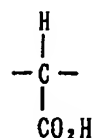
Y^{n+2} は $(n+2)$ 価の芳香環で好ましくは炭素数が6～14個の芳香環を示す。 n は1～3の整数を示す。

17

18

以下Zの具体例を示す。

-CONHCO-、-CON(OH)CO-



以下に本発明の感光性組成物の成分について詳細に説明する。

【0027】(ポリシロキサン化合物) 本発明のポリシロキサン化合物は〔A〕と〔B〕との熱付加反応、即ち Diels-Alder 反応で得られる環状生成物 (IX) ~ (X*

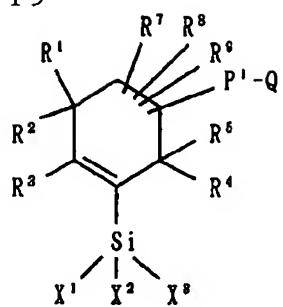
* XIV) から由来されるシロキサン単位を少なくとも 1 モル%、好ましくは 3 モル%以上さらに好ましくは 5 モル%以上有するポリシロキサンである。

【0028】

【化9】

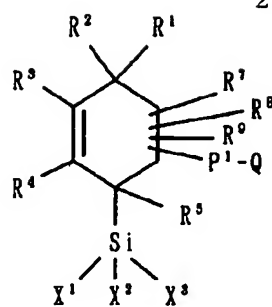
(11)

19

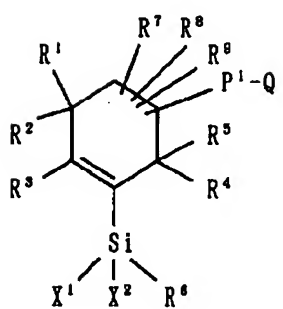


(IX)

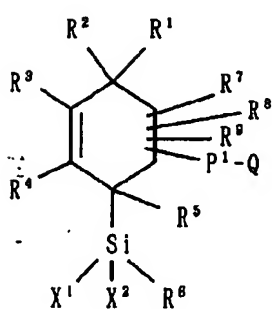
20



(X)



(XI)



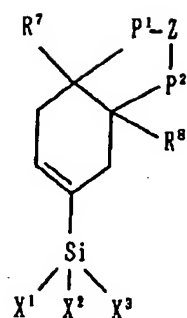
(XII)

【0029】

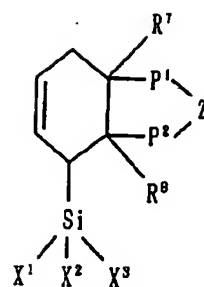
* * 【化10】

21

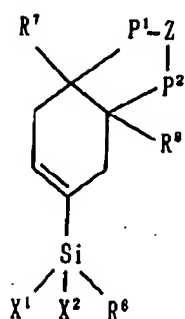
22



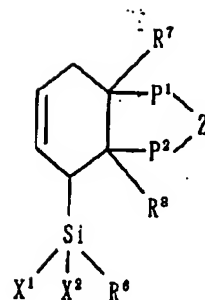
(XIII)



(XIV)



(XV)



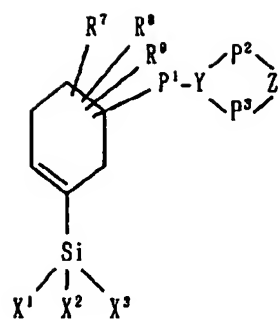
(XVI)

【0030】

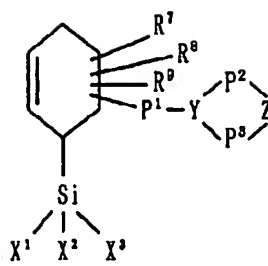
* * 【化11】

23

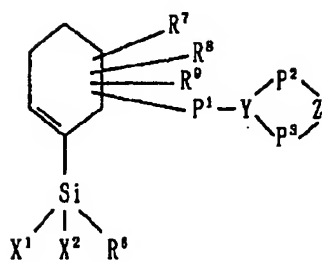
24



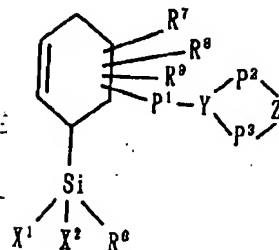
(XVII)



(XVIII)



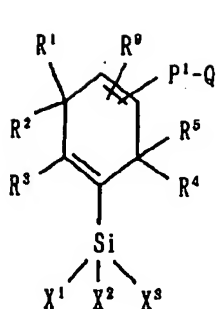
(XIX)



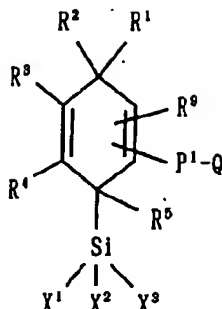
(XX)

【0031】

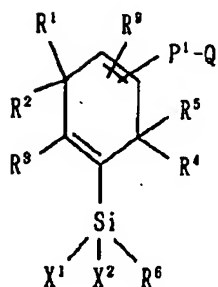
* * 【化12】



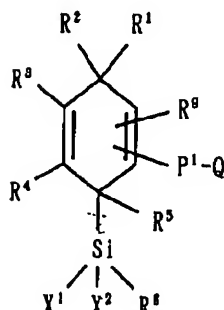
(XXI)



(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

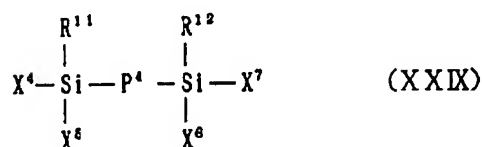
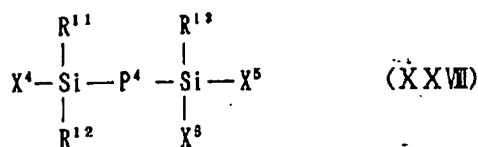
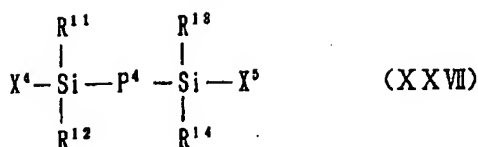
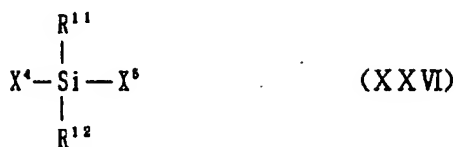
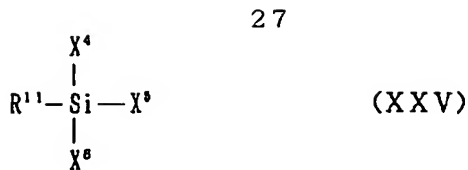
本発明のポリシロキサン化合物の製造法としては、単独または複数の〔A〕を加水分解、またはアルコキシ化した後、縮合し、得られたポリシロキサンに単独または複数の〔B〕を熱付加させる方法と、単独または複数の〔A〕と単独または複数の〔B〕を熱付加して (IX) 30 ~ (XXIV) を合成した後、加水分解、またはアルコキシ化の後、縮合する方法があり、いずれの方法も簡便である。また、製造時に金属触媒を添加する必要がない。

【0032】本発明のポリシロキサンは (IX) ~ (XXIV) に下記 (XXV) ~ (XXIX) の単独または複数を共存させ、縮合させることにより性能の改善をはかることができる。

【0033】この場合は〔A〕と〔B〕の環化熱付加反応生成物から由来されるシロキサン単位が共縮合後のポリシロキサン中に少なくとも1モル%含まれていなければ 40 ならないが、アルカリ可溶性の観点から3モル%以上が好ましく、さらに好ましくは5モル%以上である。

【0034】

【化13】



$R^{11} \sim R^{14}$ は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を示し具体的には R^6 と同様な例が挙げられる。

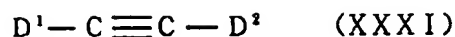
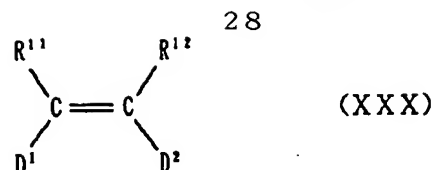
【0035】 $X^4 \sim X^7$ はヒドロキシ基あるいは、加水分解可能な基を示し、具体的には $X^1 \sim X^3$ と同様な例が挙げられる。

【0036】 P^4 は単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基であり、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{10}-$ 、 $-NR^{10}CO-$ 、 $-SO_2-$ または $-SO_3-$ を含んでもよい。具体的には $P^1 \sim P^3$ と同様な例が挙げられる。

【0037】そのほか本発明のポリシロキサン化合物は〔A〕と〔B〕の熱付加の際に下記(XXX)あるいは(XXXI)の化合物の単独または複数を共存させる事によっても性能改善を図ることができる。

【0038】

【化14】



D^1 、 D^2 は同一であっても異なってもよく、結合して環を形成していてもよいが、いずれもpKaが12以下の酸性基を有しない基で、好ましくは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シリル基、置換シリル基、シロキシ基、置換シロキシ基、シアノ基、ニトロ基であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が1～10の置換アルキル基、炭素数が6～14のアリール基、炭素数が6～14の置換アリール基である。なお、これらは $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR^{10}-$ 、 $-NR^{10}CO-$ 、 $-SO_2-$ または $-SO_3-$ を含んでもよい。

【0039】この場合も〔A〕と〔B〕の熱付加反応生成物に由来するシロキサン単位がポリシロキサン化合物中に少なくとも1モル%以上含まれており好ましくは3モル%以上さらに好ましくは5モル%以上である。

【0040】本発明のポリシロキサン化合物の分子量は好ましくは重量平均で500以上、さらに好ましくは1,000～500,000である。

【0041】本発明のポリシロキサン化合物を合成する際に溶媒を用いてもよい。溶媒としては例えばシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0042】本発明のポリシロキサン化合物は単独で用いても混合して用いてもよい。感光性組成物中に含まれるこれらのポリシロキサン化合物の含有量は約5～99.5重量%であり、好ましくは10～95重量%、更に好ましくは約20～90重量%である。

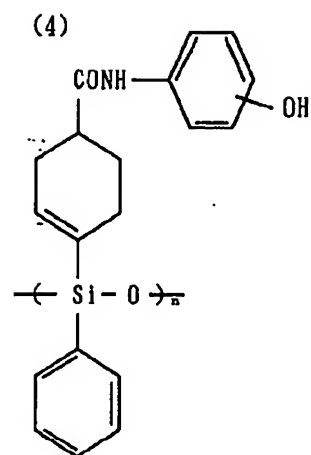
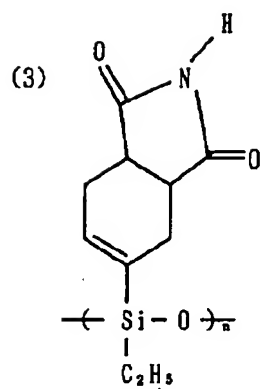
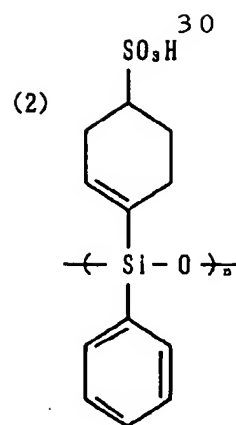
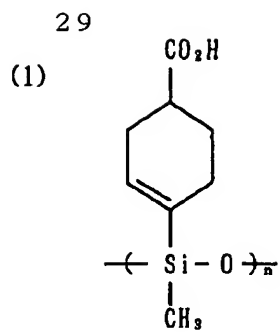
【0043】以下本発明のポリシロキサン化合物の代表的な例を示す。

【0044】

【化15】

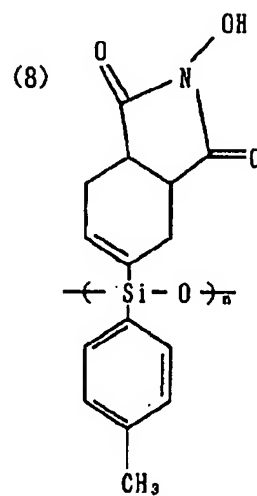
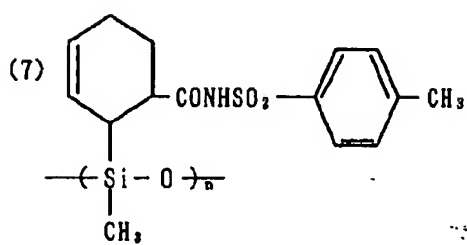
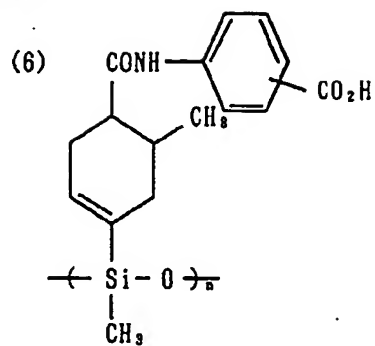
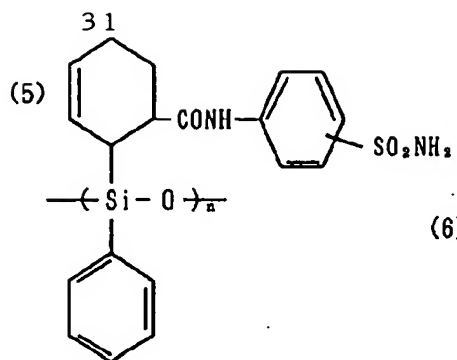
(16)

特開平6-59458



【0045】

* * 【化16】



【0046】

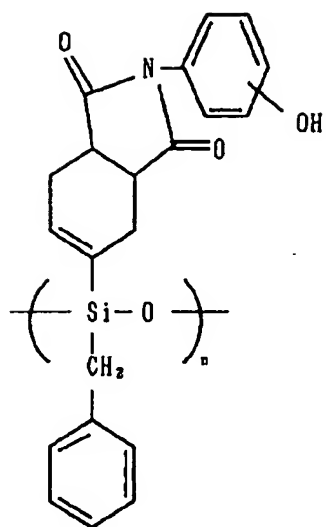
* * 【化17】

(18)

特開平6-59458

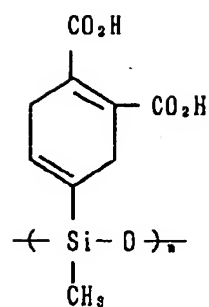
(9)

33

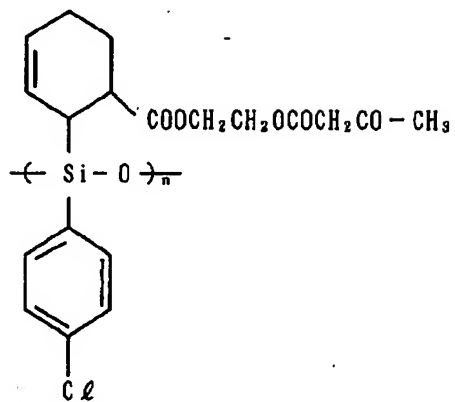


(10)

34



(11)



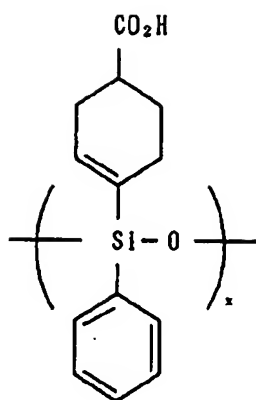
【0047】

* * 【化18】

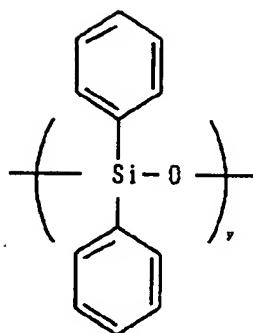
(19)

35

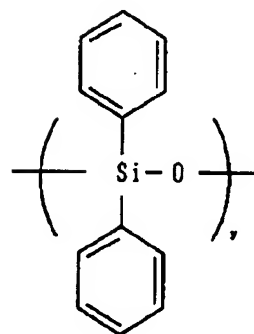
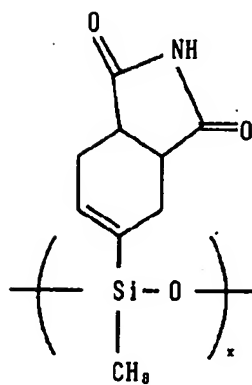
(12)



36



(13)



【0048】

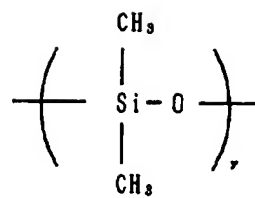
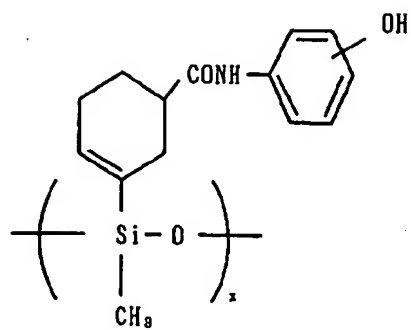
* * 【化19】

(20)

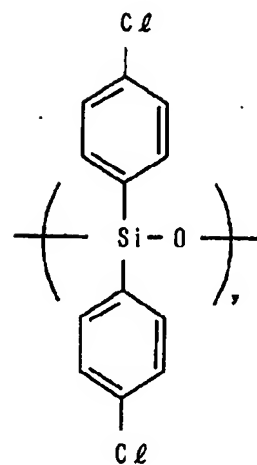
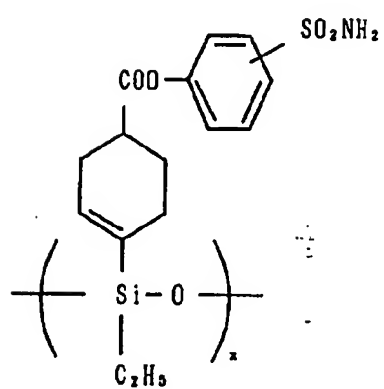
37

38

(14)



(15)



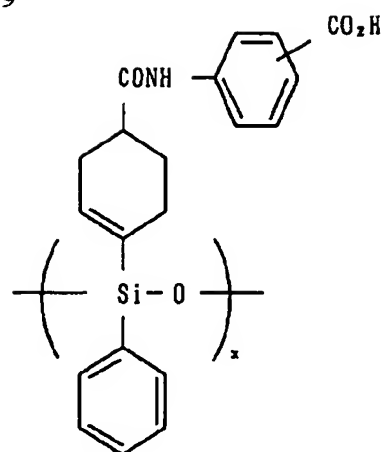
【0049】

30【化20】

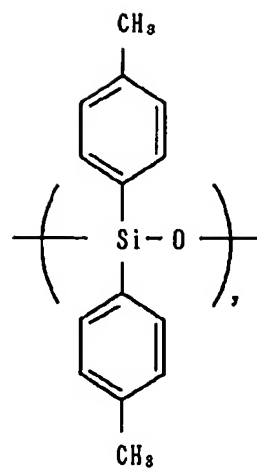
(21)

39

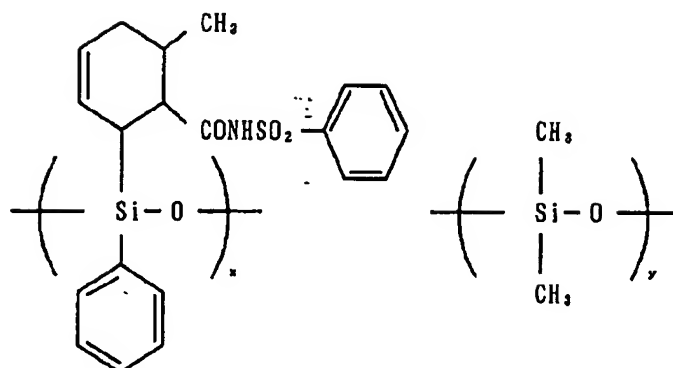
(16)



40



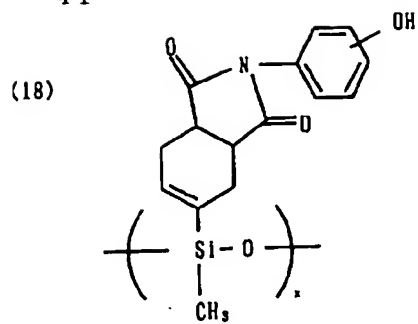
(17)



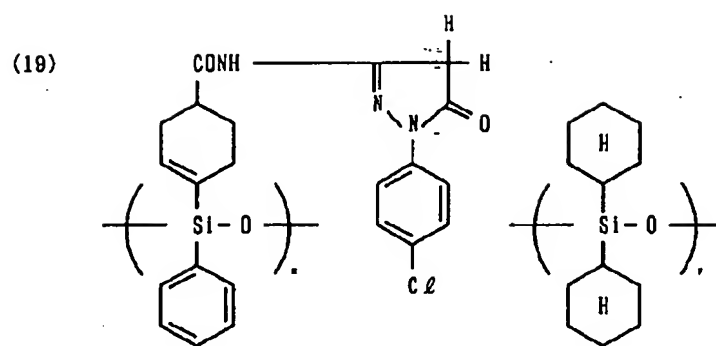
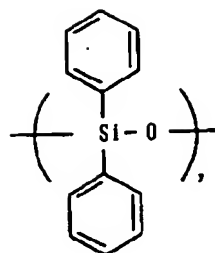
【0050】

* *【化21】

41 (22)



42



【0051】

* * 【化22】

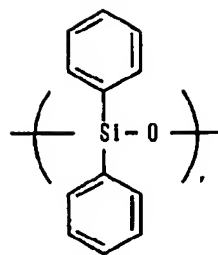
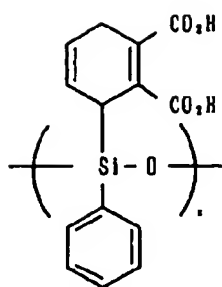
(23)

特開平6-59458

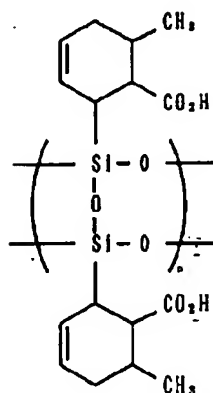
43

44

(20)



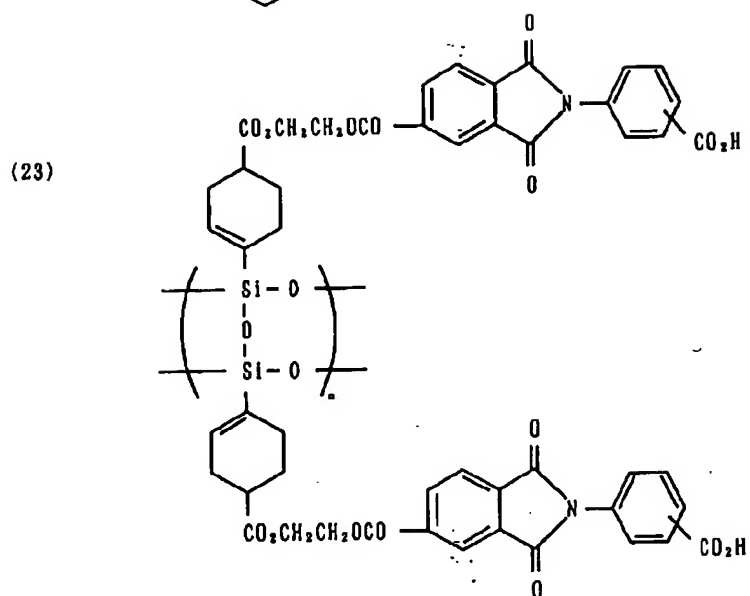
(21)



【0052】

* * 【化23】

46

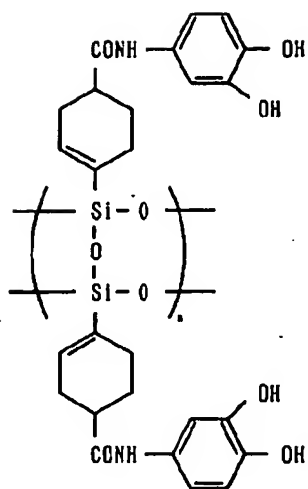


· * * 【化24】

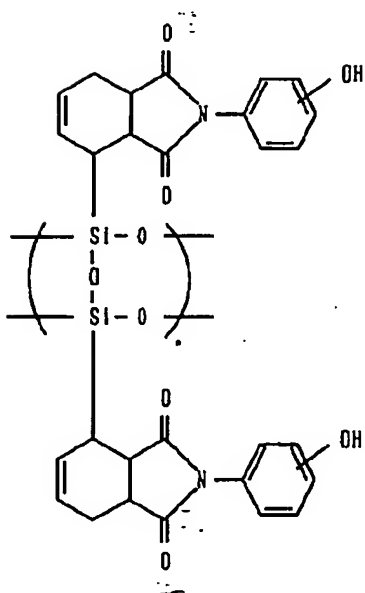
47
(24)

(25)

48



(25)



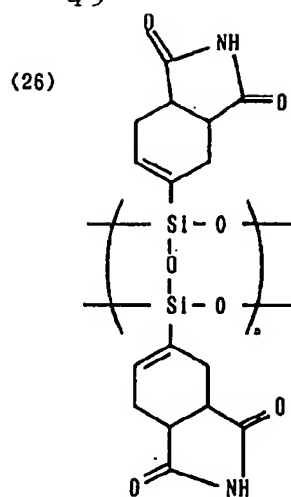
【0054】

* * 【化25】

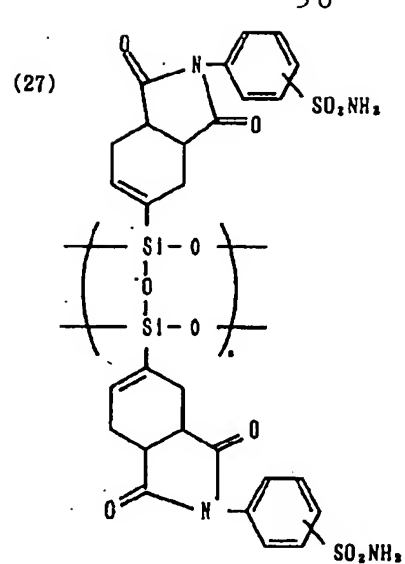
(26)

特開平6-59458

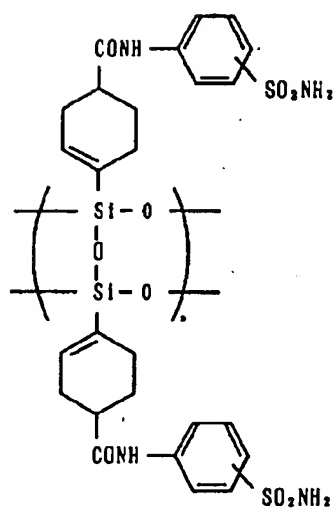
49



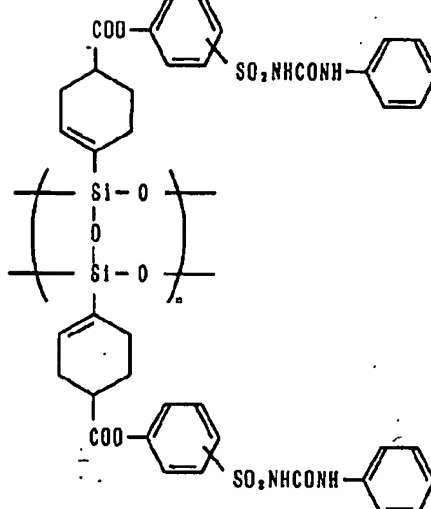
50



(28)



(29)



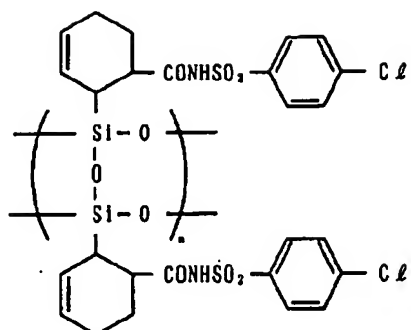
【0055】

* * 【化26】

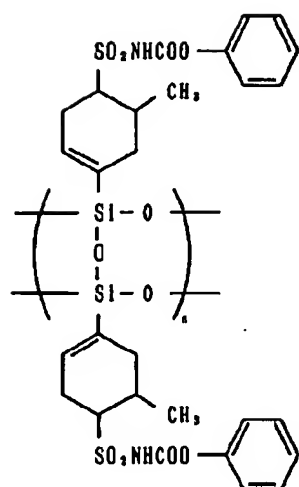
51

52

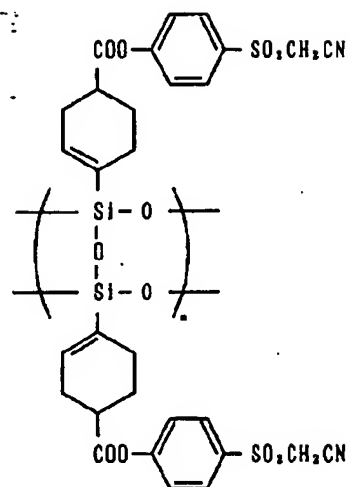
(30)



(31)



(32)

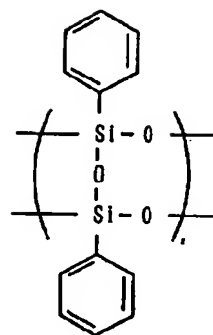
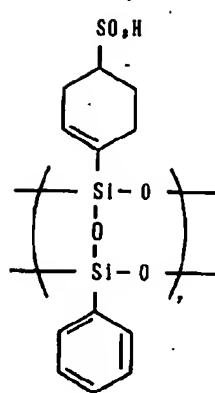
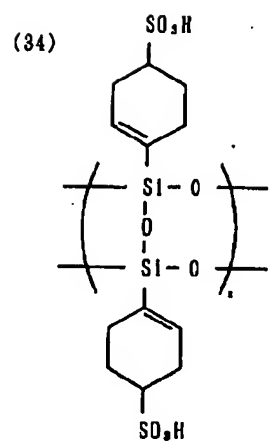
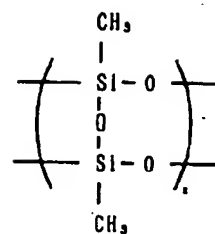
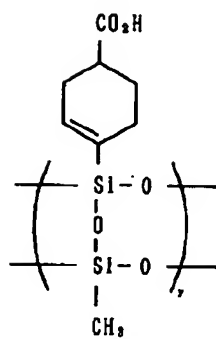
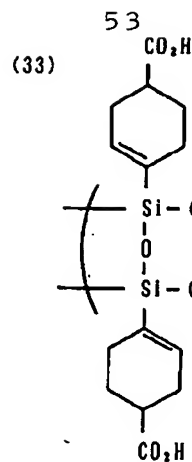


【0056】

* * 【化27】

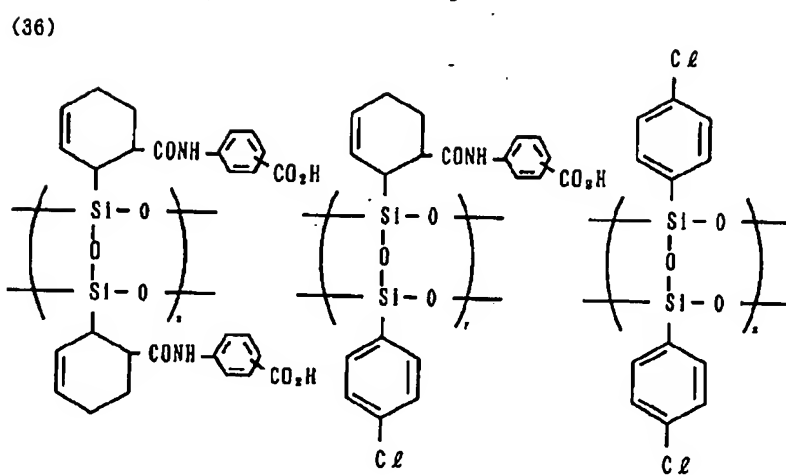
54

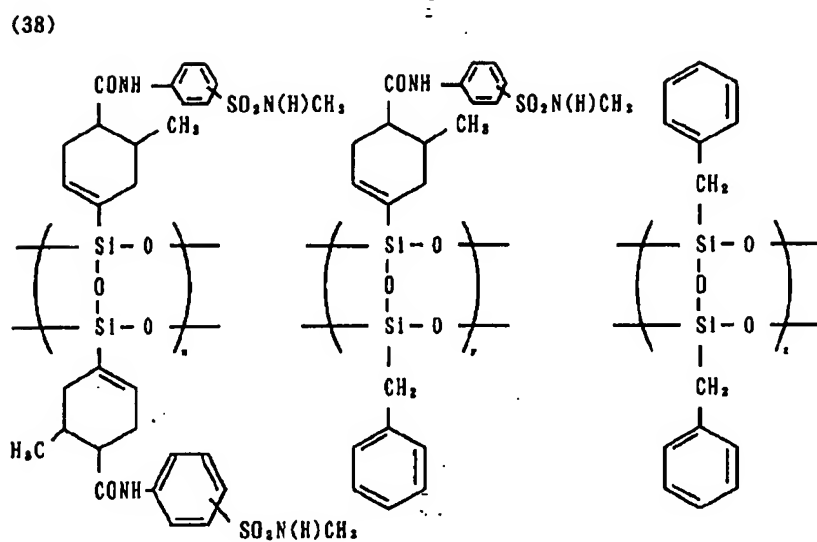
(28)



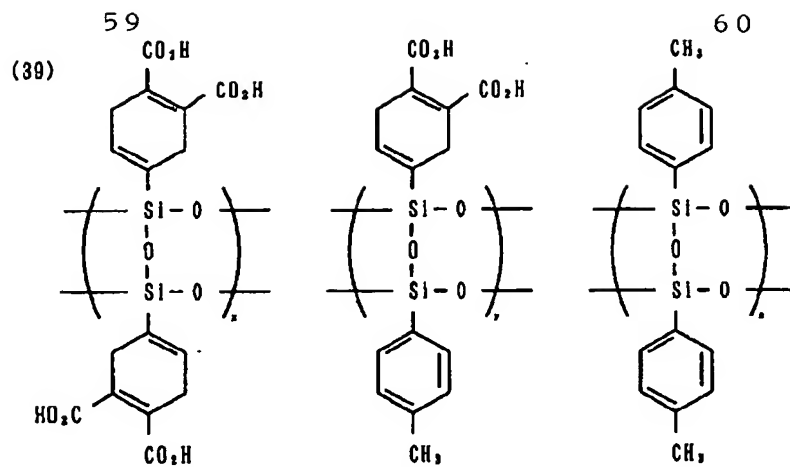
【0057】

* * 【化28】





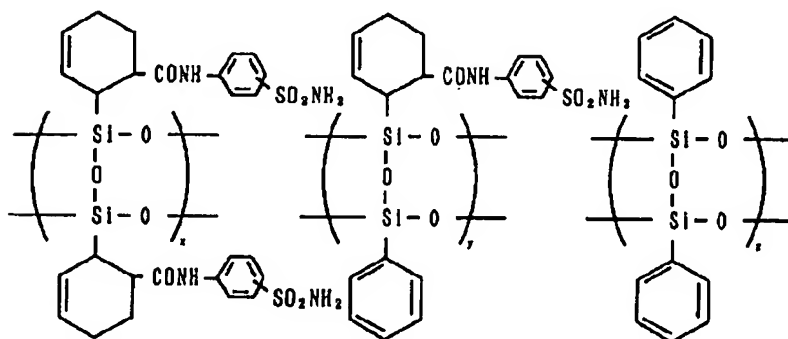
(31)



【0060】

* * 【化31】

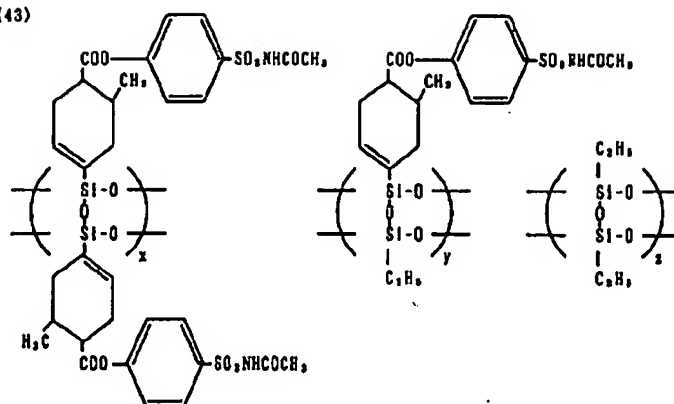
62



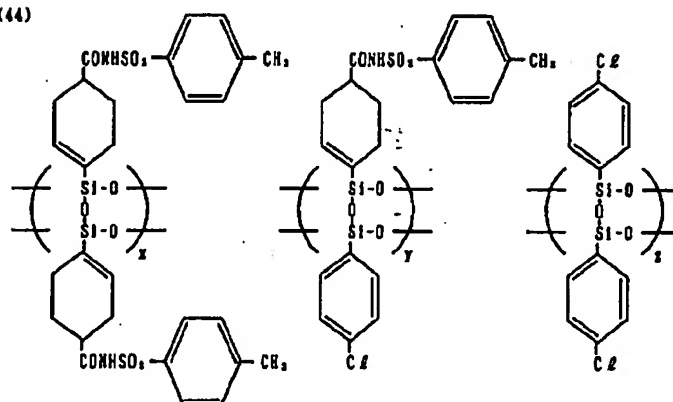
63

64

(43)

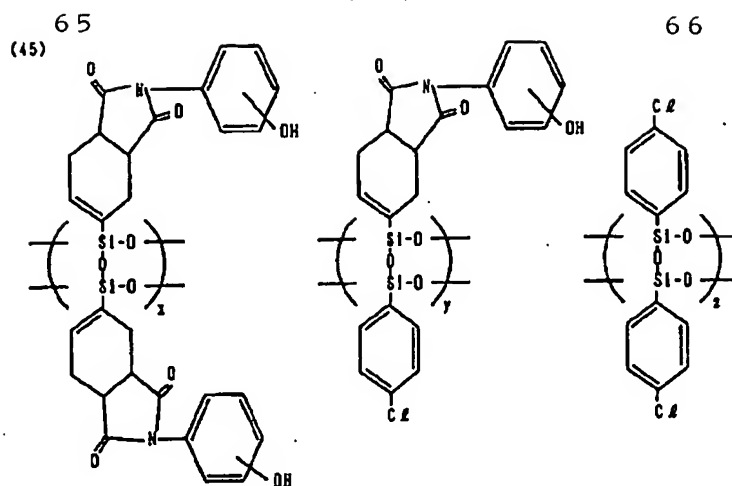


(44)

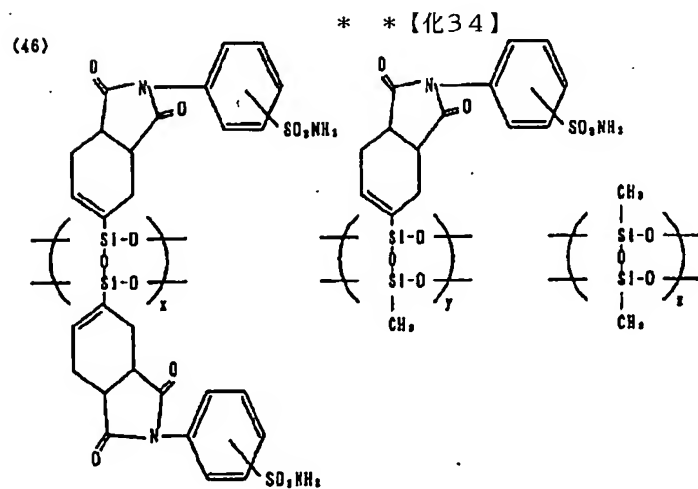


(34)

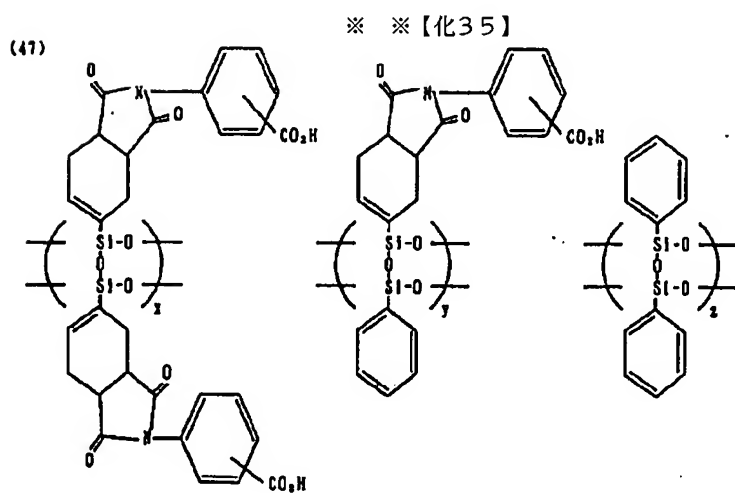
特開平6-59458



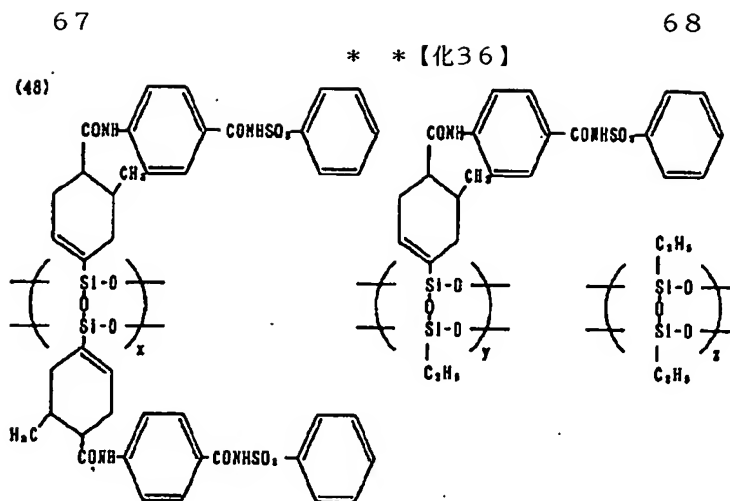
【0063】



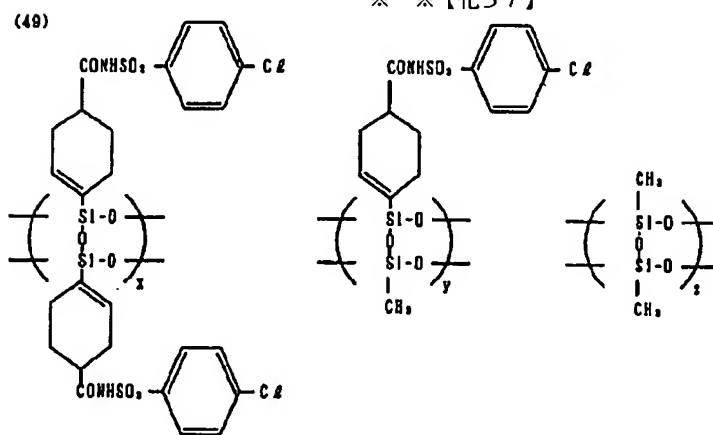
【0064】



【0065】



【0066】



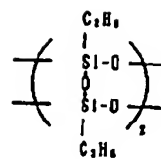
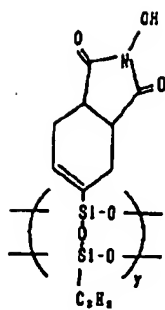
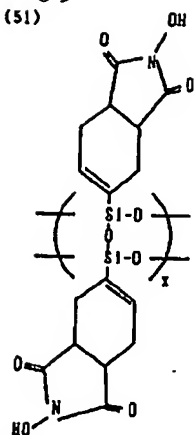
【0067】

★ ★ 【化38】

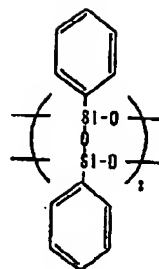
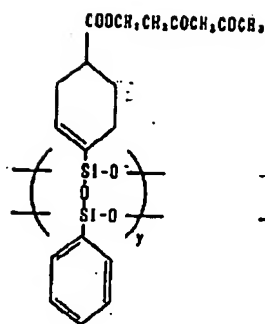
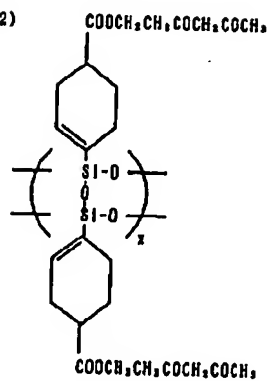
(36)

70

69
(51)



(52)

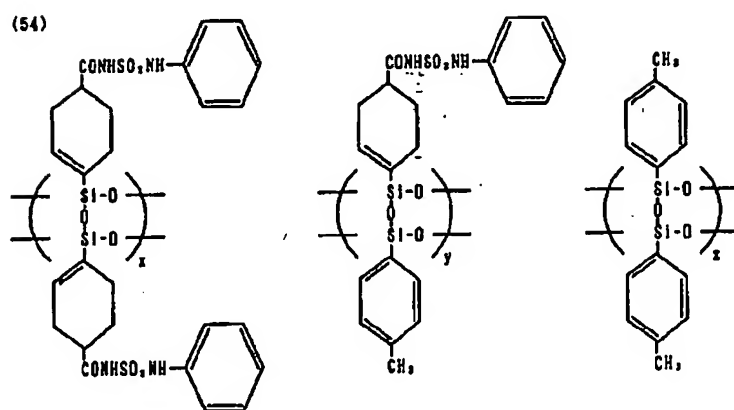
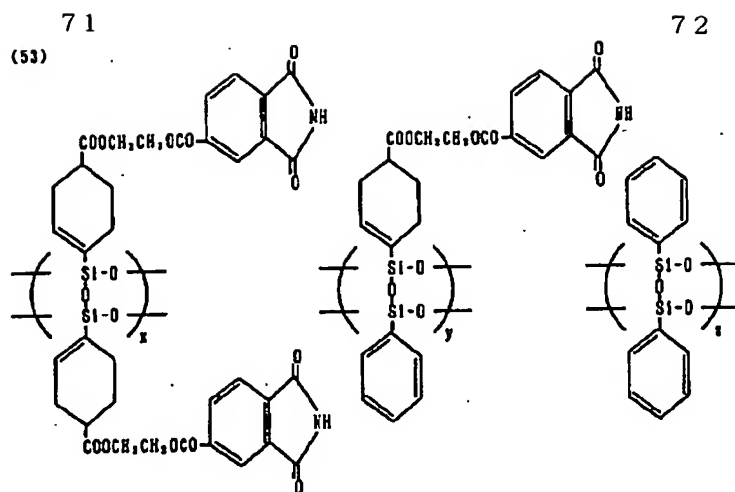


【0068】

* 30 * 【化39】

(37)

特開平6-59458

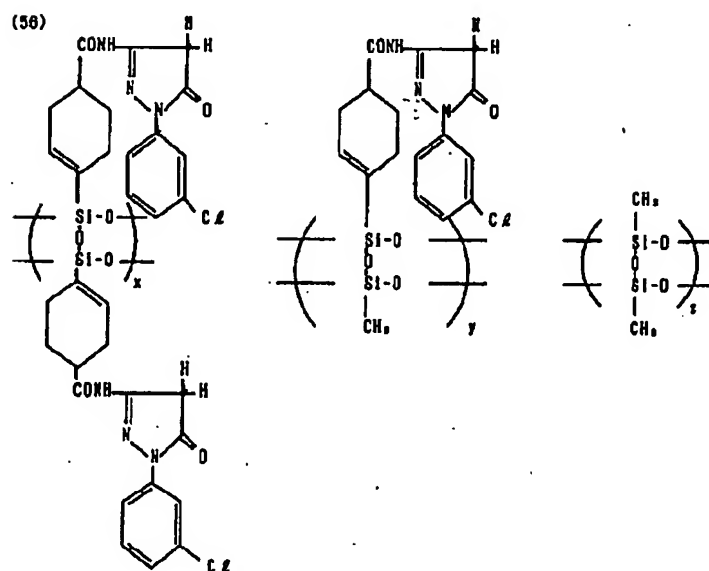
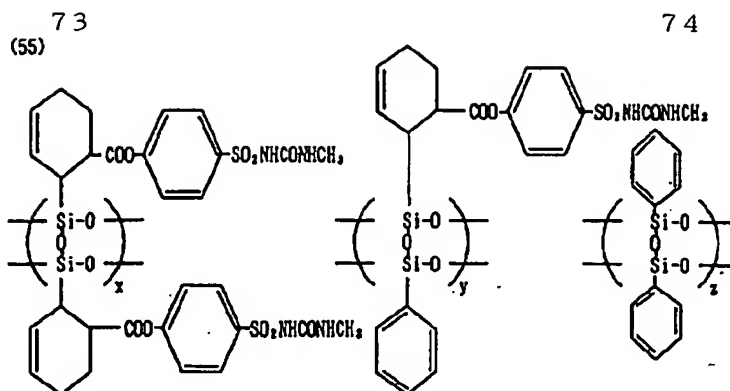


【0069】

* * 【化40】

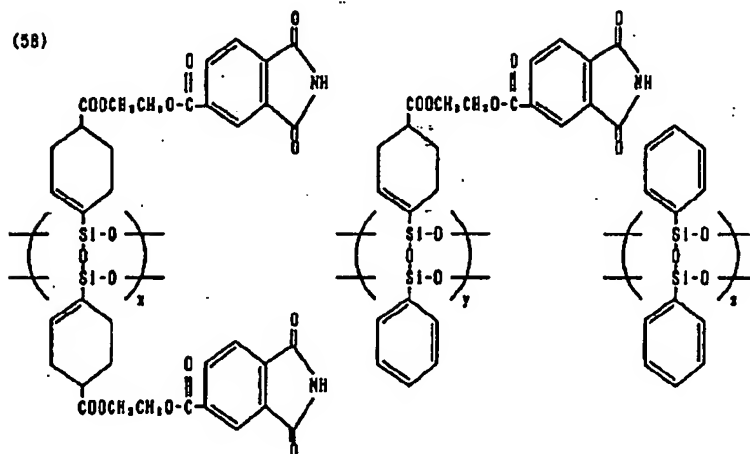
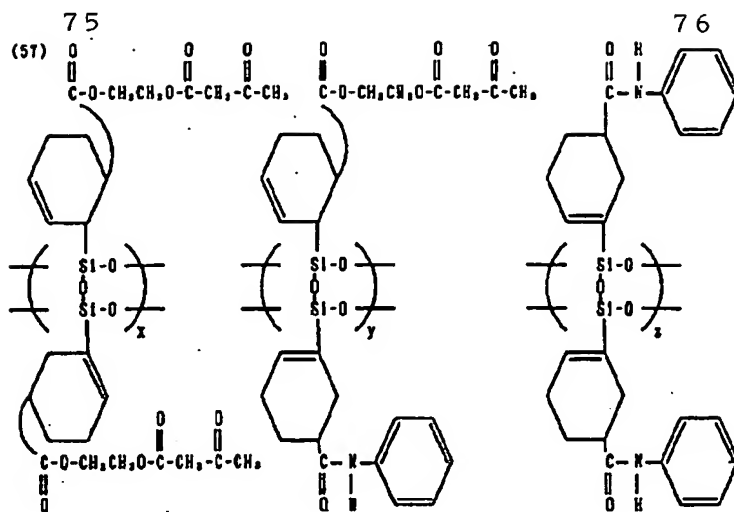
(38)

特開平6-59458



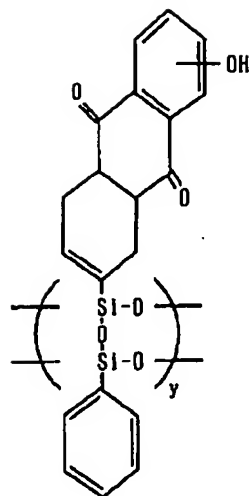
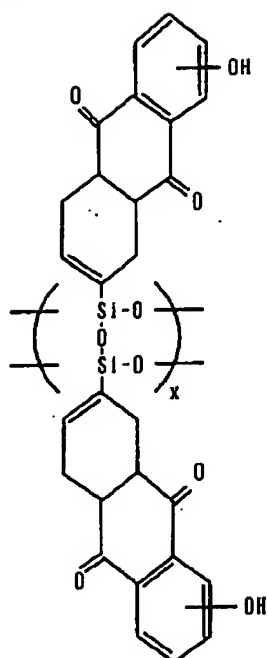
【0070】

* * 【化41】

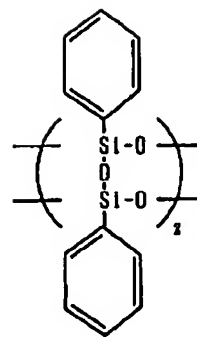


(59)

77



78



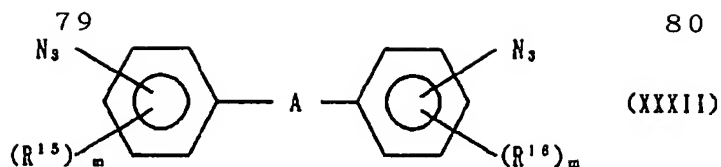
式中 n は 1 以上の整数、 x 、 y 、 z は 0 または 1 以上の整数を示す。

(感光性アジド化合物) 本発明に用いる好ましい感光性アジド化合物としてはアジド基が直接又はカルボニル基又はスルホニル基などを介して芳香環に結合している芳香族アジド化合物があげられる。具体的には一般式 (X XXII) で表わされるような芳香族アジド化合物であ

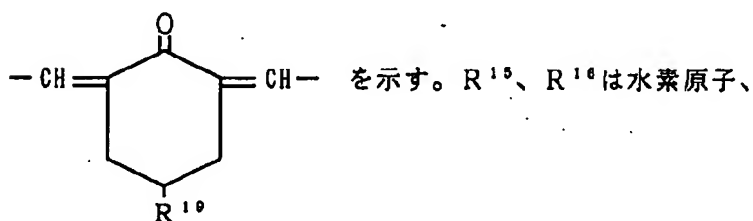
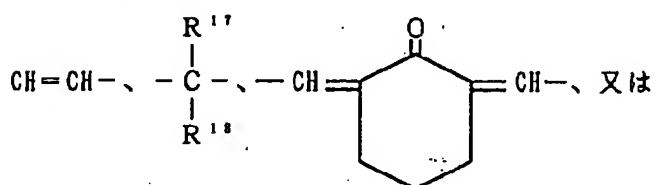
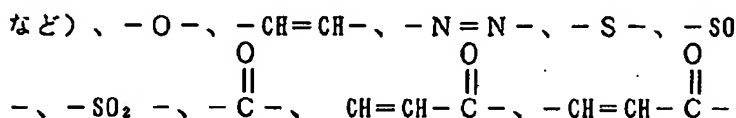
*り、これらは光によりアジド基が分解して、ナイトレンを生じ、ナイトレンの種々の反応により不溶化するものである。

【0072】

*30 【化43】



式中Aは単結合、アルキレン（例えばメチレン、エチレンなど）、アリーレン（例えばフェニレン、ナフチレンな



ハロゲン原子、アルキル又はコルコキシ基を示し、 R^{17}

～R¹⁰はアルキル、又は置換アルキルを示す。mは1～

4 の整数を示す。

好ましい芳香族アジド化合物としては、アジドフェニル、アジドスチリル、アジドベンザル、アジドベンゾイル及びアジドシナモイルの如き基を1個又はそれ以上含む化合物で、たとえば4, 4'-ジアジドカルコン、4-アジド-4'-(4-アジドベンゾイルエトキシ)カルコン、N, N'-ビス-p-アジドベンザル-p-フェニレンジアミン、1, 2, 6-トリ(4'-アジドベンゾキシ)ヘキサン、2-アジド-3-クロロベンゾキノ、2, 4-ジアジド-4'-エトキシアゾベンゼン、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、4, 4'-ジアジドジフェニルエーテル、4, 4'-ジアジドフェニルスルホン、3, 3'-ジアジドジフェニルスルホン、2, 5-ジアジド-3, 6-ジクロロベンゾキノ、2, 5-ビス(4-アジドスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4-アジドシナモイル)チオフエン、2, 5-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニ

*ルメタン、3, 3' - ジクロロ-4, 4' - ジアジドフェニルメタン、2 - (4 - アジドフェニル) - 5 - フリル - 2 - ペンタ-2, 4 - ジエン-1 - オン、1 - (4 - アジドフェニル) - 5 - (4 - メトキシフェニル) - ペンタ-1, 4 - ジエン-3 - オン、1 - (4 - アジドフェニル) - 3 - (1 - ナフチル) プロペン-1 - オン、1 - (4 - アジドフェニル) - 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - プロパン-1 - オン、1 - (4 - アジドフェニル)、5 - フェニル-1, 4 - ペンタジエン-3 - オン、1 - (4 - アジドフェニル) - 3 - (4 - ニトロフェニル) - 2 - プロペン-1 - オン、1 - (4 - アジドフェニル) - 3 - (2 - フリル) - 2 - プロペン-1 - オン、1, 2, 6 - トリ (4' - アジドベンゾキシ) ヘキサ-2, 6 - ビス- (4 - アジドベンジリジン-p-7 - ブチル) シクロヘキサノン、4, 4' - ジアジドベンザルアセトン、4, 4' - ジアジドスチルベン-2, 2' - ジスルホン酸、4' - アジドベンザルアセトフェニル-2 - スルホン酸、4, 4' - ジ

81

アジドスチルベン- α -カルボン酸、ジ- (4-アジド-2'-ヒドロキシベンザル) アセトン-2-スルホン酸、4-アジドベンザルアセトフェノン-2-スルホン酸、2-アジド-1, 4-ジベンゼンスルホニルアミノナフタレン、4, 4'-ジアジド-スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸アニリド等をあげることが出来る。

【0073】またこれらの低分子量芳香族アジド化合物以外にも特公昭44-9047号、同44-31837号、同45-9613号、同45-24915号、同45-25713号公報に記載のアジド基含有ポリマーも適当である。

【0074】これらの芳香族アジド化合物の添加量は、全組成物の固形分に対し、0.5重量%以上、好ましくは5~60重量%、更に好ましくは10~40重量%である。

【0075】(アルカリ可溶性ポリマー) 本発明のネガ型感光性組成物には、上記ポリシロキサン化合物及びキノンジアジド化合物に、更にアルカリ可溶性ポリマーを添加してもよい。

【0076】このようなアルカリ可溶性ポリマーは、好ましくはフェノール性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレタン基、活性メチレン基等のpKa11以下の酸性水素原子を有するポリマーである。好適なアルカリ可溶性ポリマーとしては、ノボラック型フェノール樹脂、具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、キシレノールホルムアルデヒド樹脂、またこれらの共縮合物などがある。更に特開昭50-125806号公報に記載されている様に上記のようなフェノール樹脂と共に、*o*-エチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用してもよい。またN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのようなフェノール性ヒドロキシ基含有モノマーを共重合成分とするポリマー、*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-イソプロペニルフェノール、*p*-イソプロペニルフェノール等の単独又は共重合のポリマー、更にまたこれらのポリマーを部分エーテル化、部分エステル化したポリマーも使用できる。

【0077】更に、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーを共重合成分とするポリマー、特開昭61-267042号公報記載のカルボキシル基

82

含有ポリビニルアセタール樹脂、特開昭63-124047号公報記載のカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂も好適に使用される。

【0078】更にまた、N-(4-スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルスルホニルメタクリルアミド、マレイミドを共重合成分とするポリマー、特開昭63-127237号公報記載の活性メチレン基含有ポリマーも使用できる。

【0079】これらのアルカリ可溶性ポリマーは単独で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。感光性組成物中の好ましい添加量は、感光性組成物全固形分に対し、1~90重量%、更に好ましくは5~80重量%の範囲である。

【0080】(その他の好ましい成分) 本発明の組成物中には、感光性アジド化合物の光分解性の効率を上げるための増感剤、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤、画像着色剤としての染料やその他のフィラーなどを加えることができる。

【0081】このような増感剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノン、2-エチル-9, 10-アントラキノン、2-*o*-エチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、*p*-(ジメチルアミノ)フェニルスチルケトン、*p*-(ジメチルアミノ)フェニル*p*-メチルスチルケトン、ベンゾフェノン、*p*-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、*p*-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレノン、1-ニトロピレン、1, 8-ジニトロピレン、シアノアクリジンなどをあげることができる。これらの化合物のうち、ミヒラーケトンを用いた場合が特に好ましい。

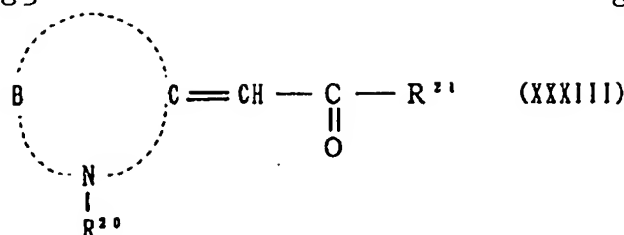
【0082】さらに、本発明における好ましい増感剤としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている下記一般式(XXXIII)で表わされる化合物があげられる。

【0083】

【化44】

83

84



式中、R²⁰はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など）、または置換アルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など）を表わす。

【0084】R²¹はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基など）、またはアリール基（例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など）を表わす。

【0085】Bは通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えば、ベンゾチアゾール類（ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾールなど）、ナフトチアゾール類（α-ナフトチアゾール、β-ナフトチアゾールなど）、ベンゾセレンアゾール類（ベンゾセレンアゾール、5-クロロベンゾセレンアゾール、6-メトキシベンゾセレンアゾールなど）、ナフトセレンアゾール類（α-ナフトセレンアゾール、β-ナフトセレンアゾールなど）、ベンゾオキサゾール類（ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど）、ナフトオキサゾール類（α-ナフトオキサゾール、β-ナフトオキサゾールなど）を表わす。

【0086】一般式（XXXIII）で表わされる化合物の具体例としては、これらB、R²⁰およびR²¹を組合せた化学構造を有するものであり、多くのものが公知物質として存在する。従って、これら公知のものから適宜選択して使用することができる。

【0087】更に、本発明における好ましい増感剤としては、米国特許第4,062,686号記載の増感剤、例えば、2-〔ビス（2-フロイル）メチレン〕-3-メチルベンゾチアゾリン、2-〔ビス（2-チエノイル）メチレン〕-3-メチルベンゾチアゾリン、2-〔ビス（2-フロイル）メチレン〕-3-メチルナフト〔1, 2-d〕チアゾリンなどが挙げられる。

【0088】これらの増感剤と感光性アジド化合物との割合は、モル比で0.01/1〜5/1であり、好ましくは0.1/1〜2/1の範囲で使用される。

【0089】また環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているような無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ-Δ⁴-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、* 50

* クロル無水マレイン酸、α-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を全組成物中の固形分に対して1から15重量%含有させることによって感度を最大3倍程度に高めることができる。

【0090】露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤としては露光によって酸を放出する感光性化合物と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されている○ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハライドと塩形成性有機染料の組合せや特開昭53-36223号、同5-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号、同63-58440号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。画像の着色剤として前記の塩形成性有機染料以外に他の染料も用いることができる。塩形成性有機染料を含めて好適な染料として油溶性染料および塩基染料をあげることができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンB、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業株式会社製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、ローダミンB（CI 145170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）などをあげることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。

【0091】（溶媒）本発明のネガ型感光性組成物を、平版印刷版用の材料として使用する場合は上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。また半導体等のレジスト材料用としては、溶媒に溶解したままで使用する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセト

85

アミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、酢酸エチル、エチルセロソルブアセテートなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。そして上記成分中の濃度（添加物を含む全固形分）は、2〜50重量%である。また、塗布して使用する場合塗布量は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版についてい

えば一般的に固形分として0.5〜3.0 g/m² が好ましい。塗布量が少くなるにつれて感光性は大になるが、感光膜の物性は低下する。

【0092】（平版印刷版等の製造）本発明のネガ型感光性組成物を用いて平版印刷版を製造する場合、その支持体としては、例えば、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネート、もしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートが好ましい。アルミニウム板の表面はワイヤブラシグレイニング、研

86

1,433号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第 1,134,093号明細書や英国特許第 1,230,447号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第 3,307,951号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭58-16893号や特開昭58-18291号の各公報に記載されている水溶性有機重合体と2価の金属イオンとの錯体による下塗処理、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗によって親水化処理を行ったものは特に好ましい。その他の親水化処理方法としては米国特許第 3,658,662号明細書に記載されているシリケート電着をもあげることが出来る。

【0093】また砂目立て処理、陽極酸化後、封孔処理を施したものが好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。

【0094】（活性光線又は放射線）本発明の感光性組成物の露光に用いられる活性光線の光源としては例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などがある。放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠紫外線などがある。好ましくはフォトレジスト用の光源として、g線、i線、Deep-UV光が使用される。また高密度エネルギービーム（レーザービーム又は電子線）による走査露光も本発明に使用することができる。このようなレーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrF エキシマーレーザーなどが挙げられる。

【0095】（現像液）本発明のネガ型感光性組成物に対する現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤及びテトラアルキルアンモニウムOH塩などのような有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1〜10重量%、好ましくは0.5〜5重量%になるように添加される。

【0096】また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。

【0097】

【発明の効果】本発明のネガ型感光性組成物は塗布性、ならびに酸素プラズマ耐性に優れており、またアルカリ現像が可能である。また製造が簡便で、容易に取得できる。

【0098】

【実施例】以下、本発明を合成例、実施例により更に詳

87

細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0099】合成例1.

(本発明のポリシロキサン(化合物例50))マレイミド7.3g、2-トリメトキシシリル-1, 3-ブタジエン13.1gをジオキサン500ミリリットルに溶解し、100℃で1時間反応させた。反応液にフェニルトリエトキシシラン102gを加えた後、蒸留水10ミリリットルと塩酸0.2ミリリットルを加えて30分加熱濃縮した。

【0100】濃縮液を蒸留水2000ミリリットルに攪拌しながら投入し、析出した固体を減圧下乾燥することにより目的のポリシロキサン51gを得た。

【0101】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、このポリシロキサンの重量平均分子量を測定したところ1200であった。

【0102】合成例2.

(本発明のポリシロキサン(化合物例39))アセチレンジカルボン酸11.4g、2-トリメトキシシリル-1, 3-ブタジエン17.4g、トリルトリメトキシシラン122.6gをジオキサンを溶媒として合成例1と同様な方法で反応させ、目的のポリシロキサン43gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、このポリシロキサンの重量平均分子量を測定したところ8600であった。

【0103】合成例3.

(本発明のポリシロキサン(化合物例25))N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミド18.9g、2-トリメトキシシリル-1, 3-ブタジエン17.4gをエチレングリコールモノメチルエーテル500ミリリットルを溶媒として合成例1と同様な方法で反応させて褐色の目的物18gを得た。

【0104】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、このポリシロキサンの重量平均分子量を測定したところ3300であった。

【0105】合成例4.

(本発明のポリシロキサン(化合物例27))N-(p-スルファモイル)マレイミド25.2g、2-トリメトキシシリル1, 3-ブタジエン17.4gをN, N-ジメチルアセトアミド500ミリリットルを溶媒として合成例1と同様な方法で反応させ、褐色の目的物36gを得た。

88

【0106】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、このポリシロキサンの重量平均分子量を測定したところ2300であった。

【0107】合成例5.

(本発明のポリシロキサン(化合物例44))N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド22.5g、2-トリメトキシシリル-1, 3-ブタジエン17.4g、4-クロロフェニルトリメトキシシラン64gをエチレングリコールモノメチルエーテル500ミリリットルを溶媒として合成例1と同様な方法で反応させて目的物40gを得た。

【0108】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、このポリシロキサンの重量平均分子量を測定したところ4700であった。

【0109】合成例6.

(本発明のポリシロキサン(化合物例57))アセトアセトキシエチルアクリレート10.0g、1-トリメトキシシリル-1, 3-ブタジエン17.4g、N-フェニルアクリルアミド8.4gをジオキサンを溶媒として合成例1と同様な方法で反応させ、目的のポリシロキサン25.1gを得た。

【0110】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、このポリシロキサンの重量平均分子量を測定したところ1700であった。

【0111】実施例1~6

厚さ0.24mmの2Sアルミニウム板を80℃に保った第3燐酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで砂目立てした後アルミン酸ナトリウムで約10分間エッチングして、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマット処理を行った。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm²において2分間陽極酸化を行いアルミニウム板を作成した。

【0112】次に下記感光液〔A〕の本発明のポリシロキサン化合物の種類を変えて、6種類の感光液〔A〕-1~〔A〕-6を調製し、この感光液を陽極酸化させたアルミニウム板の上に塗布し、100℃で2分間乾燥して、それぞれの感光性平版印刷版〔A〕-1~〔A〕-6を作成した。このときの塗布量は全て乾燥重量で1.5g/m²であった。

【0113】また感光液〔A〕-1~〔A〕-6に用いた本発明のポリシロキサン化合物は第1表に示す。

【0114】

感光液〔A〕

2, 6-ジ(4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン	0.30g
本発明のポリシロキサン化合物	1.0g
オイルブルー#603 (オリエント化学工業(株)製)	0.02g
ジクロロエタン	10g
メチルセロソルブ	10g

感光性平版印刷版〔A〕-1～〔A〕-6の感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、2kwの高圧水銀灯で50cmの距離から1分間露光を行った。露光した感光性平版印刷版〔A〕-1～〔A〕-6をDP-4(商品名:富士写真フィルム(株)製)の8倍希釈水溶*

* 液で25℃において60秒間浸漬現像したところ、鮮明な青色のネガ画像が得られた。
【0115】
【表1】

第 1 表

実施例 番 号	感 光 性 平版印刷版	使用した本発明の ポリシロキサン
実施例 1	〔A〕-1	合成例 1 の化合物 (50)
実施例 2	〔A〕-2	合成例 2 の化合物 (39)
実施例 3	〔A〕-3	合成例 3 の化合物 (25)
実施例 4	〔A〕-4	合成例 4 の化合物 (27)
実施例 5	〔A〕-5	合成例 5 の化合物 (44)
実施例 6	〔A〕-6	合成例 6 の化合物 (57)

実施例 7～12

シリコンウエハー上に実施例 1～6の感光液〔A〕-1～〔A〕-6からオイルブルーを除いて感光液〔A'〕-1～〔A'〕-6をスピナーで塗布し、ホットプレート上で90℃において2分間、乾燥させた。膜厚は1.0μmであった。

【0116】次に波長365nmの単色光を用いた縮小投影露光装置(ステッパー)により露光し、テトラメチルアンモニウムハイドロキシドの2.4%水溶液で60秒間現像することによりレジストパターンを形成させた。その結果、1.0μmのライン&スペースの良好なパター※

※ンが得られた。

【0117】実施例 13

シリコンウエハー上に、ノボラック系市販レジストHPR-204(富士ハントケミカル(株)製)をスピナーで塗布し、220℃で1時間乾燥させて下層を形成した。下層の膜厚は2.0μmであった。

【0118】その上に下記感光液〔B〕をスピナーで塗布し、ホットプレート上で90℃において2分間乾燥させ、厚さ0.5μmの塗膜を形成させた。

【0119】

感光液(B)

クレゾールホルムアルデヒド	
ノボラック樹脂 (m/p=60/40)	0.10g
4, 4'-ジアジドベンザル	0.20g
アセトン	
本発明のポリシロキサン化合物(50)	0.50g
エチルセロソルブアセテート	8.5g

次に実施例7～12と同様に露光、現像を行なったところ、 $1.0\mu\text{m}$ のライン&スペースの良好なパターンが得られた。

【0120】その後、酸素ガスプラズマ (2.0×10^{-2} Torr、RF0.06W/cm²)を用いて酸素プラズマエ*

* ッチングを行なった結果、レジストパターンに覆われていない部分の下層レジストは完全に消失した。即ち本レジストが2層レジスト法の上層レジストとして使用できることが確認された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

G03F 7/008

7/038

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所